

(B) (11) KUULUTUSJULKAIKU
UTLAGGNINGSSKRIFT

92618

C (15) Patentti- ja rekisteri
Patent & register 13.10.1991:

(51) Kv.1k.5 - Int.cl.5

D 21H 23/04 // D 21H 17:14, 17:28, 17:74, 21:16

(21) Patentihakemus - Patentansökaning	873177
(22) Hakemispäivä - Ansökningsdag	20.07.87
(24) Alkupäivä - Löpdag	20.07.87
(41) Tullut julkiseksi - Blivit offentlig	23.01.88
(44) Nähtäväksipanoni ja kuul.julkaisun pvm. - Ansökan utlagd och utl.skriften publicerad	31.08.94
(32) (33) (31) Etuoikeus - Prioritet	

22.07.86 JP 61-172504 P

(71) Hakija - Sökande

1. Seiko Kagaku Kogyo Co., Ltd., No. 1-1, Tateishi 1-Chome, Akashi-Shi, Hyogo, Japan, (JP)
2. Hokuetsu Paper Mills., Ltd., No. 5-1, Nishizao 3-Chome, Nagaoka-Shi, Niigata, Japan, (JP)
3. Nippon Oil Co., Ltd., No. 3-12, Nishi-Shinbashi 1-Chome, Minato-ku, Tokyo, Japan, (JP)

(72) Keksiä - Uppfinnare

1. Yoshioka, Shigejiro, No. 93-1, Morita, Okubo-Cho, Akashi-Shi, Hyogo, Japan, (JP)
2. Yamada, Hideto, No. 20-13, Takenodai 4-Chome, Nishi-Ku, Kobe-shi, Hyogo, Japan, (JP)
3. Honma, Akira, No. 1-8, Higashi-Shinmachi 2-Chome, Nagaoka-Shi, Niigata, Japan, (JP)
4. Sato, Hisatake, No. 22-12, Nakatehara 1-Chome, Kohoku-Ku, Yokohama-shi, Kanagawa, Japan, (JP)

(74) Asiamies - Ombud: Leitzinger Oy

(54) Keksinnön nimitys - Uppfinningens benämning

Menetelmä paperin valmistamiseksi
Förfarande för framställning av papper

(56) Viitejulkaisut - Anfördta publikationer

FI A 803358 (D 21H 3/08), FI C 68283 (D 21H 3/28), DE A 2828384 (D 21H 3/08),
DE A 2947175 (D 21H 3/08), DE B 1696267 (D 21H 3/62), GB A 2015612 (D 21H 3/08),
GB B 1601464 (D 21H 3/08), SE B 399919 (D 21H 3/08), SE B 461668 (D 21H 21/16)

(57) Tiivistelmä - Sammandrag

Menetelmä paperin valmistamiseksi
käytäällä substituoitua sukkiini-
anhydridiä liimausaineena, jossa
vaiheittain valmistetaan massa-
suspensoita, joka sisältää (a)
substituoidun sukkiininhydridiin vesi-
dispersion, johon on lisätty ja sekoi-
tettu kationista tapiokatärkelystä, joka
sisältää ainakin 0,3 painoprosenttia
perustyppeä ja (b) kolloidista
piidioksidia, jolloin muodostetaan
paperiarkki parantaen hienokuidun ja
täyteaineen pysymistä massasuspensiassa
arkinmuodostusvaiheessa ja torjutaan
suurella määrin substituoidun sukkiini-
anhydridin liimauskyvyn heikkeneminen
lisättäessä kolloidista piidioksidia (b)
pidätyspauaineena, jolloin saadaan aikaan
arkkipaperia, jolla on erinomainen
liimauskyky. Tällöin kyseinen menetelmä
paperin valmistamiseksi alentaa

merkittävästi liimauskustannuksia ja sen
lisäksi käyttää tehokkaasti hyväksi
hienokuitua ja täyteainetta massa-
suspeniossa.

92618

Förfarande för framställning av papper under användning av en substituerad succinanhydrid som ett limämne, i vilket förfarande i steg framställer en massasuspension, som innehåller (a) en vattendispersion av en substituerad succinanhydrid, i vilken tillförts och inblandats en katjonaktiv tapiokastärkelse, som innehåller åtminstone 0,3 viktprocent grundkväve och (b) en kolloidal kiseldioxid, varvid bildas ett pappersark för att förbättra finfiberens och fyllnadsmidlets kvarhållning i massasuspensionen under arkbildningsskedet och för att väsentligt undertrycka en minskning av den substituerade succinanhydridens limningseffekt med den som kvarhållningsmedel tillsatta kolloidala kiseldioxiden (b), varvid åstadkommes ett arkpapper med utmärkta limningsegenskaper. Sålunda reducerar ifrågavarande pappersframställningsmetod limningskostnaderna avsevärt och utnyttjar dessutom den fina fiberen och fyllnadsmidlet i massasuspensionen.

Menetelmä paperin valmistamiseksi. - Förfarande för framställning av papper.

Esilläolevan keksinnön kohteena on menetelmä paperin valmistamiseksi käyttämällä substituoitua sukkiinianhydridiä liimausaineena, jolloin substituoidun sukkiinianhydridin avulla saavutetaan edullinen liimausteho ja hienokuidun ja täyteaineen runsas kiinnityminen massasuspensioon.

On olemassa tunnettu menetelmä paperin valmistamiseksi käyttämällä liimausaineena substituoitua sukkiinianhydridiä ja samoin yleisesti tunnetaan menetelmä paperin liimaamiseksi lisäämällä vesipitoista dispersiota massasuspensioon, joka dispersio on valmistettu dispergoimalla substituoitua sukkiinianhydridiä veteen sopivan dispergoivan aineen avulla. Samoin on tunnettua käyttää dispergoivaa ainetta valmistettaessa vesidispersio substituoiduilla sukkiinianhydridimenetelmillä käyttämällä kationista tärkkelystä (japanilainen patenttijulkaisu No. 2305/1964, japanilainen hakemusjulkaisu No. 197397/1978 viralliset lehdet), kationista tai amfolyyttistä synteettistä polymeeriainetta (japanilainen hakemuslukaisu No. 45730/1983, japanilainen hakemusjulkaisu No. 120897/1983 viralliset lehdet) ja eri pinta-aktiivisia aineita (japanilainen patenttijulkaisu No. 36044/1978, japanilainen hakemusjulkaisu No. 87397/1983, japanilainen hakemusjulkaisu No. 220897/1983, japanilainen hakemusjulkaisu No. 47498/1984, japanilainen hakemusjulkaisu No. 187696/1984, japanilainen hakemusjulkaisu No. 28598/1985 viralliset lehdet).

Toisaalta usein lisätään massasuspensioon pidätysapuainetta hienokuidun ja täyteaineen pitäytymisen parantamiseksi massasuspensioon menetelmässä paperiarkin valmistamiseksi massasuspensiosta. Eräänä yleisenä pidätysapuaineena tunnetaan

esimerkiksi kationiset polymeeriaineet, kuten kationinen tärkkelys, kationinen polyakryyliamidi, polyetyleeni-imini, polyamidi-polyamiini jne. Viime aikoina on esitetty menetelmä paperin valmistamiseksi, jolla merkittävästi parannetaan hienokuidun ja täyteaineen pitäytymistä massasuspensioon käytäällä sekä kationista tärkkelystää että kationista tai amfolyyttistää guarkumia ja kolloidista piidioksidia (japanilainen hakemusjulkaisu No. 51900/1982, japanilainen kansallinen patenttijulkaisu No. 502004/1983 viralliset lehdet).

Esillä olevan keksinnön tekijät ovat tutkineet edullisia menettelytapoja hienokuidun ja täyteaineen pitäytymisen parantamiseksi massasuspensioon, joka on valmistettu lisäämällä kolloidista piidioksidia massasuspensioon arkkia muodostettaessa. On todettu, että kun kolloidinen piidioksidei lisätään massasuspensioon sen jälkeen kun paperi on liimattu lisäämällä substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersiota massasuspensioon, hienokuidun ja täyteaineen pitäytyminen massasuspensioon arkkia muodostettaessa paranee huomattavasti, mutta keksinnön tekijät ovat havainneet myös, että valmistuneen paperin liimautuminen osoittautui paljon huonommaksi kuin siinä tapauksessa, että kolloidista piidioksidia ei lisätä. Menetelmässä paperin valmistamiseksi käytäällä paperin valmistuksen liimausaineen substituoitua sukkiinianhydridiää kolloidisen piidioksidin lisäys massasuspension hienokuidun ja täyteaineen pitäytymisen apuaineena aiheuttaa substituoidun sukkiinianhydridin liimaustehon alenemisen. Substituoidun sukkiinianhydridin liimauskyky käytettäessä silloin kun substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersioon lisäysvaiheet massasuspensioon ja sen jälkeen tapahtuva kolloidisen piidioksidin lisäysvaihe tulevat lähemmäksi toisiaan. Mikäli näiden vaiheiden järjestys vaihdetaan lisättäessä aineita

massasuspensioon, liimauskyvyn aleneminen painuu suhteellisen vähäiseksi, mutta sitä ei saada täysin eliminoiduksi. Muita ongelmia ovat esimerkiksi hienokuidun ja täyteaineen kiinnityksen heikkeneminen massasuspensioon kolloidista piidioksidia käytettäessä ja massasuspension kuivaksivalumisen huononeminen ja näitä on havaittu esiintyvän silloin kun substituoidun sukkiinianhydridin ja kolloidisen piidioksidin liimauskyvyn heikkeneminen painetaan arvoltaan vähäiseksi.

Esillä olevan keksinnön avulla on saatu aikaan menetelmä paperin valmistamiseksi käyttämällä substituoitua sukkiinianhydridiä liimausaineena ja parantamalla hienokuidun ja täyteaineen pysymistä massasuspensiolla arkinmuodostusvaiheessa lisäämällä kolloidista piidioksidia substituoitua sukkiinianhydridiä olevan liimausaineen sisältävään massasuspensioon, jolloin menetelmässä lisätään substituoidun sukkiinianhydridin muodostama liimausaine lisäämällä substituoidun sukkiinianhydridin muodostamaa vesidispersiota, joka on stabiloitu substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersioon lisäämällä ja sekoittamalla kationista tapiokatärkkelystä, joka sisältää ainakin 0,3 painoprosenttia perustyppeä, eli lisäys suoritetaan ainakin 0,3 painoprosenttia perustyppeä sisältävän kationisen tapiokatärkkelyksen läsnäollessa. Tällöin esillä olevan keksinnön avulla saadaan vähennetyksi kolloidisella piidioksidilla varustetun substituoidun sukkiinianhydridin liimauskyvyn alenemista ja samoin saadaan eliminoiduksi hienokuidun ja täyteaineen kiinnityksen huononeminen massasuspensioon käytettäessä kolloidista piidioksidia.

Ylläkuvatun kaltaisessa esillä olevan keksinnön mukaisessa paperinvalmistusmenetelmässä liimausaineena käytettävä substituoitu sukkiinianhydridi voi käyttää kaikkia tunnettuja substituoituja sukkiinianhydridejä liimausaineina. Tarkemmin sanoen käytetään sellaisia substituoituja sukkiinianhydrideja,

jotka sisältävät hydrofoobisen hiilivetyryhmän, jossa on ainakin 8 hiiliatomia ja edullisemmin 12-36 hiiliatomia, kuten alkyyliryhmiä tai alkenyyliryhmiä jne. Substituoidut sukkiinianhydridit voidaan yleensä valmistaa helposti suorittamalla olefiinien ja maleininianhydridien additioreaktio, jolloin kyseeseen tulevat -olefiinit, sisäolefiinit tai niiden seokset, joilla on vastaava määrä hiiliatomeita.

Substituoidun sukkiinianhydridin stabiloimiseksi substituoidun sukkiinianhydridin muodostamaan vesidispersioon käytetty kationinen tapiokatärkkelys on sellainen kationinen tapiokatärkkelys, joka sisältää ainakin 0,3 painoprosenttia yhtä tai useampaa perustypityyppiä, jotka on valittu ryhmästä, johon kuuluu primaariset, sekundaariset ja tertiääriset amiiniryhmät ja kvaternääriset ammoniumryhmät. Siinä tapauksessa, että perustypiatomi on kvaternaarisen ammoniumryhmän muodostama typpiatomi, vaikutus on suurin. Vähemmän kuin 0,3 painoprosenttia perustyppeä sisältävä kationinen tapiokatärkkelys tai ilman tapiokatäkkelystä olevat kationiset tärkkelykset kuten vehnätärkkelyksestä, perunatärkkelyksestä valmistettu kationinen tärkkelys saattaa torjua riittämättömästi kolloidisella piidioksidilla varustetun substituoidun sukkiinisen anhydridin liimauskyyvin huononemista tai tällainen torjunta jäädä vallan pois. Kuitenkin kun jonkin muun tyyppisen kationisen tärkkelyksen, kationisen tai amfolyyttisen synteettisen polymeeriaineen tai pinta-aktiivisen aineen muodostavaa dispergoivaa ainetta lisätään substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersioon, joka dispergoiva aine sekoittaa ainakin 0,3 painoprosenttia perustyppeä sisältävän kationisen tapiokatärkkelyksen siihen, kationisen tapiokatärkkelyksen vaikutus ei huonone. Tästä syystä kationinen tapiokatärkkelys ja muu dispergoiva aine voidaan sisällyttää yhdessä substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersioon.

Substituoidun sukkiinianhydridin suhde kationiseen tapiokatärkkelykseen substituoidun sukkiinianhydridin vesidisperiossa on 0,5 - 50 paino-osaa ja edullisemmin 1 - 5 painoosaa kohti yhtä paino-osaa substituoitua sukkiinianhydridiä. Sekä substituoidun sukkiinianhydridin että kationisen tapiokatärkkelyksen sisältävässä vesidispersiossa substituoidun sukkiinianhydridin hienot hiukkaset dispergoituvat ja stabiloituvat kationisen tapiokatärkkelyksen vesiliuokseen. Sekä substituoidun sukkiinianhydridin että kationisen tapiokatärkkelyksen sisältävä vesipitoinen dispergoiva aine voidaan helposti valmistaa sekoittamalla substituoidun sukkiinianhydridin tai substituoidun sukkiinianhydridin ja pinta-aktiivisen aineen esiseos vesiliuokseen, johon kationinen tapiokatärkkelys on liuotettu etukäteen ja sekoittamalla ja homogenoimalla seos tarvittaessa.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa paperinvalmistusmenetelmässä käytetty kolloidinen piidioksidi sisältää 50 millimikronia tai vähemmän halkaisijaltaan olevia hiukkasia ja edullisemmin 20 millimikronia tai vähemmän, kuten "Snowtex (kauppanimi)" (valmistaja Nissan Chemical Industries, Ltd., Japani), jota myydään markkinoilla kolloidisena piidioksidina, joka sisältää hiukkahalkaisijana 50 millimikronia tai vähemmän ja jota on edullista käyttää.

Esillä olevan keksinnön mukaisessa paperinvalmistusmenetelmässä käytetty massasuspensio sisältää edullisesti 0,03 - 3 painoprosenttia substituoitua sukkiinianhydridiä ja 0,01 - 1 painoprosenttia SiO_2 :n kolloidista piidioksidia ja tavanomaisesti voidaan luonnollisesti käyttää massasuspensiota, johon on lisätty muita yleisiä paperinvalmistuslisääaineita substituoidun sukkiinianhydridin ja kolloidisen piidioksidin lisäksi.

Ylläkuvatulla tavalla järjestetty keksinnön mukainen paperinvalmistusmenetelmä on laajasti sovellettavissa kaikkeen paperinvalmistukseen ja arkinmuodostukseen massasuspensiosta riippumatta massatyypistä ja erityisiä toiminnallisia etuja saadaan aikaan niin kutsutulla neutraalilla tai emäksisellä paperinvalmistusmenetelmällä lisäämällä kalsiumkarbonaattitypeainetta.

Keksintöä selvitetään tämän jälkeen yksityiskohtaisemmin esittämällä edullisia esimerkkejä keksinnön mukaisesta paperinvalmistusmenetelmästä saavutettujen etujen selostamiseksi.

Esimerkki 1

1) Substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersion valmistus

2,5 paino-osaa esiseosta, jossa oli 95 painoprosenttia alkenyylisubstituoitua sukkiinianhydridiä (alkenyylisubstituoivan ryhmän 15-18 hiiliatomin seos) (käytetään tämän jälkeen termiä "ASA") ja 5 painoprosenttia polyoksietyleeninonyylifenyylieetterifosforiesteriä (9 moolia oksietyleeniyksikköä polyoksietyleeniryhmässä) lisättiin 100 paino-osaan vesiliuosta, jossa oli 5 painoprosenttia kationista tapiokatärkkelystä, joka sisälsi 0,31 painoprosenttia kvaternääristä perustypeä, saatu seos sijoitettiin homogeeniseen sekoittimeen (malli HV-M, valmistaja Tokushu Kika Kogyo K.K., Japani), sekoitettiin ja emulgoitiin 100 voltilla 2 minuuttia, saatiin emulsio, laimennettiin 2 painoprosentilla kationisen tapiokatärkkelyksen vesiliuosta, joka sisälsi 0,31 painoprosenttia kvaternääristä perustypeä ja valmistettiin vesidispersio, joka sisälsi 0,5 painoprosenttia ASA:ta.

2) Paperinvalmistusmenetelmä

0,1 painoprosenttia alumiinisulfaattia (kuivamassapaino, esitetty jäljempänä samalla tavoin) ja 30 painoprosenttia jauhettua kalsiumkarbonaattia lisättiin ja sekoitettiin 1 prosenttiin survotun massan vesisuspensiota (L-BKP; C.S.F: 360 kuutiosenttimetriä), yllä olevassa kohdassa 1) valmistettua substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersiota lisättiin ekvivalenttimäärä 0,15 painoprosenttia vesidispersion ASA:ta ja seos sekoitettiin ja dispergoitiin riittävässä määrin. Tämän jälkeen lisättiin 0,1 painoprosenttia (konverteeritu SiO_2 :lla) kolloidista piidioksidia (Snowtex X, jonka hiukkashalkaisija on 7-9 millimikronia: valmistaja Nissan Chemical Industries, Ltd., Japani) ja valmistettiin paperia tavanomaisella menetelmällä TAPPI-standardin mukaisella koneella valmistamalla manuaalipaperia, jonka paino oli $80\text{g}/\text{m}^2$.

Vertailuesimerkki 1

Toistettiin samat vaiheet kuin esimerkissä 1 jättämällä kuitenkin pois esimerkin 1 kohdassa 2) suoritettu kolloidisen piidioksidin lisäysvaihe ja valmistettiin manuaalipaperia verrattavaksi.

Esimerkki 2

Suoritettiin samat vaiheet kuin esimerkissä 1 paitsi että käytettiin kationista tapiokatärkkelystä, joka sisälsi 0,42 painoprosenttia kvaternääristä perustyppeä sen sijaan että olisi käytetty esimerkin 1 kohdassa 1) esitettyä kationista tapiokatärkkelystä, ja valmistettiin manuaalipaperia.

Vertailuesimerkki 2

Samat vaiheet kuin esimerkissä 2 toistettiin paitsi että esimerkissä 2 kolloidisen piidioksidin lisäysvaihe jäettiin

pois ja valmistettiin manuaalipaperia vertailtavaksi.

Vertailuesimerkki 3

Suoritettiin samat vaiheet kuin esimerkissä 1 paitsi että käytettiin kationista tapiokatärkkelystä, joka sisälsi 0,22 painoprosenttia kvaternääristä perustypeä eikä käytetty esimerkin 1 kohdassa 1) esitettyä kationista tapiokatärkkelystä ja lisäksi jäetettiin pois esimerkin 1 kohdassa 2) suoritettu kolloidisen piidioksidin lisäys ja valmistettiin manuaalipaperia vertailtavaksi.

Vertailuesimerkki 4

Suoritettiin samat vaiheet kuin esimerkissä 1 paitsi että käytettiin kationista tapiokatärkkelystä, joka sisälsi 0,22 painoprosenttia kvaternääristä perustypeä eikä käytetty esimerkin 1 kohdassa 1) esitettyä kationista tapiokatärkkelystä, ja valmistettiin manuaalipaperia vertailtavaksi.

Vertailuesimerkki 5

Toistettiin samat vaiheet kuin esimerkissä 1 paitsi että käytettiin kationista perunatärkkelystä, joka sisälsi 0,35 painoprosenttia kvaternääristä perustypeä eikä käytetty esimerkin 1 kohdassa 1) esitettyä kationista tapiokatärkkelystä ja lisäksi jäetettiin pois esimerkin 1 kohdassa 2) suoritettu kolloidisen piidioksidin lisäys, ja valmistettiin manuaalipaperia vertailtavaksi.

Vertailuesimerkki 6

Toistettiin samat vaiheet kuin esimerkissä 1 paitsi että

käytettiin kationista perunatärkkelystä, joka sisälsi 0,35 painoprosenttia kvaternääristä perustyppeä eikä käytetty esimerkin 1 kohdassa 1) esitettyä kationista tapiokatärkkelystä, ja valmistettiin manuaalipaperia vertailtavaksi.

Vertailuesimerkki 7

Toistettiin samat vaiheet kuin esimerkissä 1 paitsi että käytettiin kationista maissitärkkelystä, joka sisälsi 0,34 painoprosenttia kvaternääristä perustyppeä eikä käytetty esimerkin 1 kohdassa 1) esitettyä kationista tapiokatärkkelystä ja lisäksi jätettiin pois esimerkin 1 kohdassa 2) suoritettu kolloidisen piidioksidin lisäys, ja valmistettiin manuaalipaperia vertailtavaksi.

Vertailuesimerkki 8

Toistettiin samat vaiheet kuin esimerkissä 1 paitsi että käytettiin kationista maissitärkkelystä, joka sisälsi 0,34 painoprosenttia kvaternääristä perustyppeä eikä käytetty esimerkin 1 kohdassa 1) esitettyä kationista tapiokatärkkelystä, ja valmistettiin manuaalipaperia vertailtavaksi.

Vertailuesimerkki 9

Toistettiin samat vaiheet kuin esimerkissä 1 paitsi että käytettiin kationista bataattitärkkelystä, joka sisälsi 0,35 painoprosenttia kvaternääristä perustyppeä eikä käytetty esimerkin 1 kohdassa 1) esitettyä kationista tapiokatärkkelystä ja lisäksi jätettiin pois esimerkin 1 kohdassa 2) esitetty kolloidisen piidioksidin lisäys, ja valmistettiin manuaalipaperia vertailtavaksi.

Vertailuesimerkki 10

Toistettiin samat vaiheet kuin esimerkissä 1 paitsi että käytettiin kationista bataattitärkkelystä, joka sisälsi 0,35 painoprosenttia kvaternääristä perustypeä eikä käytetty esimerkin 1 kohdassa 1) esitettyä kationista tapiokatärkkelystä, ja valmistettiin manuaalipaperia vertailtavaksi.

Taulukossa 1 on luetteloitu ASA:n dispergoitu hiukkashalkaisija ASA vesidispersiossa, valmistetun manuaalipaperin Stöckigt liimausaste (JIS (Japanese Industrial Standards) P-8122 mukaisesti), Stöckigt liimausasteen pysyvyys ja kalsiumkarbonaatin pysyvyys manuaalipaperissa ylämainituissa esimerkeissä ja vertailuesimerkeissä.

Stöckigt liimausasteen pysyvyys saadaan seuraavalla kaavalla kahdenlaisesta massasuspensiosta arkinmuodostuksella valmistettujen manuaalipapereiden Stöckigt liimausasteiden suhteen avulla, jolloin massojen erona on ainoastaan se, onko massasuspensioon lisätty kolloidista piidioksidia vai ei.

(kolloidisella piidioksidilla varustetun
manuaalipaperin liimausaste) x 100
 (manuaalipaperin liimausaste ilman
 kolloidista piidioksidia)
 ja kalsiumkarbonaatin pysyvyyyn manuaalipaperissa saadaan
 seuraavalla kaavalla

(manuaalipaperin paino)x(p.% tuhkaa manuaalipaperissa)
 (CaCO₃:n paino massasuspensiolla)

$$\frac{1}{0,564} \left(\frac{\text{CaCO}_3}{\text{CaO}} \right) \times 100$$

Taulukko 1

	ASA vesidis-persion dis-pergoitu hiuk-kashalkaisija (μm)	Stöckigt liimaus-aste (sek.)	Manuaali-paperin liimaus-pysyvyys (%)	CaCO_3 :n pysyvyys (%)
Vert.esim. 1	0,5	32,2		47,9
Esimerkki 1	0,5	25,7	79,8	59,5
Vert.esim. 2	0,5	34,0		48,8
Esimerkki 2	0,5	26,6	78,2	61,2
Vert.esim. 3	0,5	29,5		38,4
Vert.esim. 4	0,5	19,1	64,7	49,5
Vert.esim. 5	1,5	27,7		41,2
Vert.esim. 6	1,5	10,5	37,9	53,3
Vert.esim. 7	1,0	25,4		40,7
Vert.esim. 8	1,0	7,3	28,7	49,8
Vert.esim. 9	1,0	28,1		42,0
Vert.esim. 10	1,0	9,3	33,1	51,5

Varmasti ei vielä ole kyetty päätelemään kolloidisen pii-dioksidin toimintamekanismia, joka alentaa substituoidun sukkiinianhydridin aikaansaamaa liimausvaikutusta parantaen hienokuidun ja täyteaineen pidättymistä tai pysymistä massasuspensiassa paperinvalmistusmenetelmän arkinmuodos-tusvaiheessa arkin muodostamiseksi massasuspensiosta. On kuitenkin varmasti todettu, että kun valitaan kationinen tapiokatärkkelys, joka sisältää ainakin 0,3 painoprosenttia perustyppeä substituoidun sukkiinianhydridin dispergoivana aineena ja tätä tärkkelystä käytetään hyväksi valmistettaessa substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersio, yllä mainitun kolloidisen pii-dioksidin aikaansaama substituoidun sukkiini-anhydridin liimauskyvyn alentumisastetta voidaan suurella määrin torjua ja käytettäessä substituoidun

sukkiinianhydridin vesidispersiota ja apuna kationista tapioka-tärrkkelystä dispergoivana aineena vaikuttaa dispergoivalla aineella olevan erinomainen kemiallinen stabiilisuus. Edelleen on todettu, että substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersion dispergoituneet hiukkashalkaisijat käytettäessä apuna kationista tapiokatärrkkelystä dispergoivana aineena muodostuvat hienommiksi ja yhdenmukaisemmiriksi silloin kun dispergointiolo-suhteet noudattavat substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersiota käyttämällä apuna jotain muuta kationista tärrkkelystä dispergoivana aineena. Tämän oletetaan johtuvan samasta syystä kuin se, että substituoidulla sukkiinianhydridillä kolloidista piidioksidia lisäämällä saatu liimauskyvyn alenemisasteen suuri supistaminen tai torjunta, jolloin esillä olevan keksinnön mukaisessa paperin-valmistusmenetelmässä saadaan aikaan tehokas liimausaste käyttämällä substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersiota ja apuna kationista tapiokatärrkkelystä dispergoivana aineena.

Esillä olevan keksinnön mukaiseen menetelmään paperin valmistamiseksi kuuluu vaihe, jossa valmistetaan massasuspensioita, joka sisältää (a) substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersion, johon lisätään ja sekoitetaan kationista tapiokatärrkkelystä, joka sisältää ainakin 0,3 painoprosenttia perustypeä ja (b) kolloidista piidioksidia hienokuidun ja täyteaineen pysymisen parantamiseksi massasuspensiolla arkinvalmistusvaiheessa ja jotta saataisiin suressa määrin torjutuksi se substituoidun sukkiinianhydridin liimauskyvyn aleneminen, johon anhydridiin on lisätty kolloidista piidioksidia (b) pidätyspuaineena, jolloin saadaan valmistetuksi arkipaperia, jolla on erinomainen liimauskyky.

Tästä syystä keksinnön mukaisella menetelmällä paperin valmistamiseksi voidaan merkittävästi alentaa liimauskustannuksia ja sen lisäksi käyttää tehokkaasti hyväksi

hienokuitua ja täyteainetta massasuspensiossa ja lisäksi vähentää arkinmuodostusvaiheessa täyteaineen suodattumisesta johtuvaa viirojen kulumista ja lisäksi menetelmällä saadaan parannetuksi arkinmuodostustoimintaa johtuen viirojen kuivumisen paranemisesta ja edelleen voidaan vähentää kuivatuksessa käytettyä energiota ja saada siten aikaan teollisesti arvokas ratkaisu.

Patenttivaatimukset

1. Menetelmä paperin valmistamiseksi käyttämällä substituoitua sukkiinianhydridiä liimausaineena, jossa massasuspensioon lisätään

- (a) substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersiota, johon on lisätty ja sekoitettu tärkkelystä, ja
- (b) lisätään massasuspensioon kolloidista piidioksidia ja tämän jälkeen muodostetaan arkki massasuspensiosta, tunnettu siitä, että kationinen tärkkelys on tapioka-tärkkelys, joka sisältää ainakin 0,3 paino-% perustypeä kvaternäärisen ammoniumryhmänä.

2. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että substituoidussa sukkiinianhydridissä on hydrofobinen hiilivetyryhmä, joka sisältää ainakin 8 hiiliatomia.

3. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että substituoidussa sukkiinianhydridissä on hydrofobinen hiilivetyryhmä, joka sisältää 12-36 hiiliatomia.

4. Patenttivaatimuksen 2 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että hydrofobinen hiilivetyryhmä on alkyyli- tai alkeenyliryhmä.

5. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että substituoidun sukkiinianhydridin suhde substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersiossa olevaan kationiseen tapiokatärkkelykseen on 0,5 - 50 paino-osaa kationista tapioka-tärkkelystä 1 paino-osaa substituoitua sukkiinianhydridiä kohti.

6. Patenttivaatimuksen 5 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että substituoidun sukkiinianhydridin suhde substituoidun sukkiinianhydridin vesidispersiossa olevaan kationiseen tapiokatärkkelykseen on 1 - 5 paino-osaa kationista tapioka-

tärkkelystää 1 paino-osaa substituoitua sukkiinianhydridiää kohti.

7. Patenttivaatimuksen 1 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kolloidisen piidioksidin hiukkashalkaisija on 50 millimikronia tai vähemmän.

8. Patenttivaatimuksen 7 mukainen menetelmä, tunnettu siitä, että kolloidisen piidioksidin hiukkashalkaisija on 20 millimikronia tai vähemmän.

Patentkrav

1. Förfarande för framställning av papper genom att som limmedel använda substituerad succinanhhydrid, i vilket till massasuspensio sätts

(a) en vattendispersion av succinanhhydrid, till vilken satts och blandats stärkelse, och

(b) till massasuspensionen sätts kolloidal kiseldioxid och där efter bildas ett ark av massasuspensionen, kännetrecknat därav, att den katjoniska stärkelsen är tapiokastärkelse, som innehåller åtminstone 0,3 vikt-% baskväve som en kvaternär ammoniumgrupp.

2. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetrecknat därav, att i den substituerade succinanhydriden finns en hydrofob kolvätegrupp, som innehåller åtminstone 8 kolatomer.

3. Förfarande enligt patentkravet 2, kännetrecknat därav, att i den substituerade succinanhydriden finns en hydrofob kolvätegrupp, som innehåller 12-36 kolatomer.

4. Förfarande enligt patentkravet 2, kännetrecknat därav, att den hydrofoba kolvätegruppen är en alkyl- eller alkenylgrupp.

5. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetrecknat därav, att den substituerade succinanhydridens förhållande till den katjoniska tapiokastärkelsen i den substituerade succinanhydridens vattendispersionen är 0,5 - 50 vikt-delar katjonisk tapiokastärkelse per 1 vikt-del substituerad succinanhhydrid.

6. Förfarande enligt patentkravet 5, kännetrecknat därav, att den substituerade succinanhydridens förhållande till den katjoniska tapiokastärkelsen i den substituerade succinanhydridens vattendispersion är 1 - 5 vikt-delar kat-

jonisk tapiokastärkelse per 1 vikt-delar substituerad suckin-anhydrid.

7. Förfarande enligt patentkravet 1, kännetecknat därav, att den kolloida kiseldioxidens partikeldiameter är 50 millimikroner eller mindre.

8. Förfarande enligt patentkravet 7, kännetecknat därav, att den kolloida kiseldioxidens partikeldiameter är 20 millimikroner eller mindre.